

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-345110

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 4/90

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-166522

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : TABATA KATSUYUKI
FUJIBAYASHI FUSAKI
AITAKE MASANORI

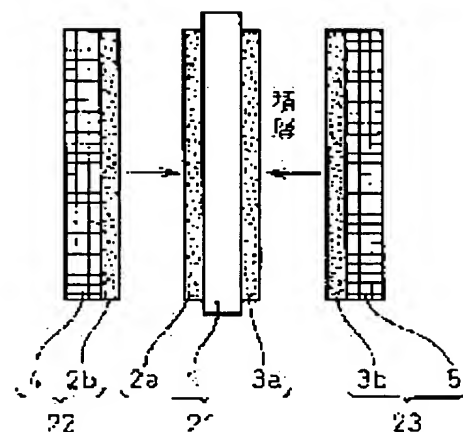
(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte fuel cell capable of providing high output density and stabilizing the performance for a long time without causing damage to an interface between a solid polymer electrolyte membrane and catalyst layer joining material and a gas diffusion layer.

SOLUTION: This solid polymer electrolyte fuel cell has a stacked structure formed by stacking a membrane and catalyst joining material formed by joining a first catalyst layer containing ion conductive resin and a catalyst in a solid polymer electrolyte membrane to at least one of an anode side and a cathode side; and a gas diffusion layer and catalyst layer assembly material forming a second catalyst layer containing the ion conductive resin and the catalyst on the one surface of a gas diffusion layer made from a sheet-like material having conductivity and air permeability so that the first catalyst layer face to the second catalyst layer.

図 4



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-345110

(P2001-345110A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

E 5 H 0 1 8

4/86

4/86

M 5 H 0 2 6

4/90

4/90

M

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2000-166522(P2000-166522)

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号

(22) 出願日

平成12年 5 月31日 (2000. 5. 31)

(72) 発明者 田端 克行

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 藤林 房樹

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

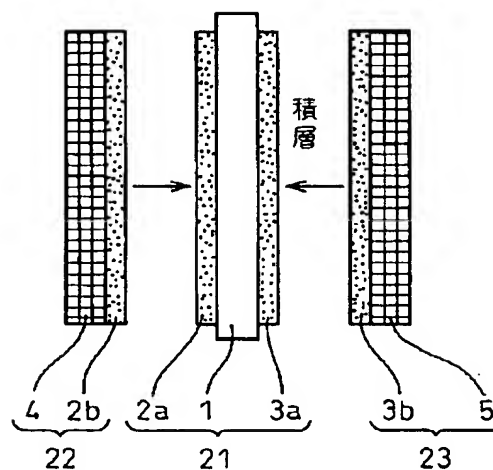
(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜・触媒層接合体とガス拡散層に生じる界面にダメージを生じることなく、高い出力密度を可能とし、かつ長時間性能が安定する固体高分子電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 アノード側およびカソード側の少なくとも一方に、固体高分子電解質膜にイオン導電性樹脂と触媒を含む第1の触媒層が接合された膜・触媒層接合体と、導電性および通気性を有するシート状材料からなるガス拡散層の片面にイオン導電性樹脂と触媒を含む第2の触媒層が形成されたガス拡散層・触媒層集成体とを、第1の触媒層と第2の触媒層とが対向するように積層して成る積層構造体を有する、固体高分子電解質型燃料電池。

図 4



【特許請求の範囲】

【請求項1】 順に、アノード側ガス拡散層、アノード触媒層、固体高分子電解質膜、カソード触媒層およびカソード側ガス拡散層を含む固体高分子電解質型燃料電池において、

アノード側およびカソード側の少なくとも一方に、固体高分子電解質膜に触媒とイオン導電性樹脂を含む第1の触媒層が接合された膜・触媒層接合体と、導電性および通気性を有するシート状材料からなるガス拡散層の片面に触媒とイオン導電性樹脂を含む第2の触媒層が形成されたガス拡散層・触媒層集成体とを、第1の触媒層と第2の触媒層とが対向するように積層して成る積層構造を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記膜・触媒層接合体の第1の触媒層とガス拡散層・触媒層集成体の第2の触媒層とが、接合されることなく接触している請求項1に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記膜・触媒層接合体の第1の触媒層とガス拡散層・触媒層集成体の第2の触媒層とが互いに接合されている請求項1に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】 前記ガス拡散層・触媒層集成体において、第2の触媒層は、前記導電性および通気性を有するシート状材料の片面に設けられた炭素系粒子とフッ素系樹脂とからなる炭素系粒子層を介して前記導電性および通気性を有するシート状材料に接合されている請求項1～3に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記第1及び／又は第2の触媒層に含まれる触媒が炭素系粒子に担持された貴金属触媒粒子からなる請求項1～4に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項6】 前記ガス拡散層の前記導電性および通気性を有するシート状材料がカーボン繊維織布、カーボン繊維不織布、カーボンフェルト、カーボンペーパー又は炭素系粒子とフッ素系樹脂から得られた多孔性シートである請求項1～5に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項7】 順に、アノード側ガス拡散層、アノード触媒層、固体高分子電解質膜、カソード触媒層およびカソード側ガス拡散層を含む固体高分子電解質型燃料電池の製造方法において、

固体高分子電解質膜に触媒とイオン導電性樹脂を含む第1の触媒層が接合された膜・触媒層接合体を準備する工程と、

導電性および通気性を有するシート状材料からなるガス拡散層の片面に触媒とイオン導電性樹脂を含む第2の触媒層が形成されたガス拡散層・触媒層集成体を準備する工程と、

前記膜・触媒層接合体と前記ガス拡散層・触媒層集成体とを、第1の触媒層と第2の触媒層とが対向するように

積層して成る積層構造を形成する工程とを含み、かつ前記積層構造体をアノード側およびカソード側の少なくとも一方に用いることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子電解質型燃料電池およびその製造方法に係わり、特に固体高分子電解質型燃料電池に用いる膜・触媒層接合体構造の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】図1(a)に固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を示す。固体高分子電解質1を両側からアノード2とカソード3が挟み、アノード2およびカソード3の外側にはそれぞれガス拡散層4、5が形成されている。アノード側ではガス拡散層4を通してアノード2に供給された水素ガスから、アノード2を構成する触媒により水素イオン（プロトン）と電子とを生成し、生成した水素イオンは固体高分子電解質1中を移動し、カソード3側でガス拡散層5を通してカソード3に供給される酸素ガスおよび外部回路を経てカソード3に供給される電子と反応して、水を生成する。

【0003】アノード： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

カソード： $1/2O_2 + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O$

固体高分子電解質1としては、例えば、ナフィオンに代表されるパーフルオロスルホン酸系膜などのイオン導電性樹脂からなる固体高分子電解質膜が用いられる。アノード2およびカソード3は、触媒粒子とイオン導電性樹脂とからなる触媒層が好適に用いられる。触媒粒子としては炭素系粒子などの担体に白金などの貴金属触媒粒子を担持したものが好適に用いられる。ガス拡散層4、5は、導電性および通気性を有する材料で構成され、例えば、カーボン繊維からなる、カーボンペーパー、織布あるいは不織布等が用いられる。

【0004】このような固体高分子電解質型燃料電池を製造する方法として、カーボン繊維からなるカーボンペーパー、カーボン織布及び不織布などを用いたガス拡散層の表面に触媒粒子とイオン導電性樹脂を含む溶液をガス拡散層の表面に塗布し、乾燥させて触媒層を形成することは容易である。通常、図2に示すように、ガス拡散層4、5の表面に触媒粒子とイオン導電性樹脂を含む触媒層2、3を形成したもの（ガス拡散層・触媒層集成体）を、固体高分子電解質膜1の両側にホットプレスなどの方法で接合して製造されている。好適には、図1(b)（図1(a)のB部の部分拡大図にあたる）に示すように、ガス拡散層4(5)と触媒層2(3)の間に、炭素系粒子とフッ素系樹脂あるいはイオン導電性樹脂からなる層6(7)を介在させるが、その場合の製法は同様である。この場合、再び図2を参照すると、特に固体高分子電解質膜1と触媒層2、3との間は、接触抵

抗を小さくするために接合することが望まれるため、ガス拡散層・触媒層集成体8、9を固体高分子電解質膜1にホットプレスなどの方法で接合して製造されている。従来技術として代表的なホットプレス、ロールプレスなどによる熱圧着方法のほか、イオン導電性樹脂溶液を接着剤とする方法、固体高分子電解質膜材料を溶解できる溶媒を用いて接合する方法なども提案されている（特開平7-220741号、同8-148167号公報など）。

【0005】また、別の方法として、図3に示すように、スプレー法、スクリーン印刷法、デカル法（PTFE板などに触媒層を形成した後に熱転写する方法）などの方法を用いて、触媒層2、3を固体高分子電解質膜1の表面に直接に形成する方法がある。この場合には、膜・触媒層接合体10をガス拡散層4、5と組み合わせて固体高分子電解質型燃料電池が構成される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガス拡散層・触媒層集成体を形成してから、固体高分子電解質膜に熱圧着する方法では、近年では固体高分子電解質膜が薄くなっていることから、ホットプレスなどの熱圧着操作の際にガス拡散層および熱によって膜自体が物理的にまた化学的にダメージを受ける可能性がある。さらに、この方法では、固体高分子電解質膜と触媒層との接合性が悪く、また接触が二次元的であるために、接触抵抗が高くなって、膜自体の物理的、化学的なダメージとあいまって、燃料電池としての十分な性能が発揮されない、耐久性が低下するという問題がある。また、ガス拡散層・触媒層集成体を形成してから固体高分子電解質膜に溶液または溶媒によって接着する方法では、固体高分子電解質膜が溶液や溶媒によって溶解し、膜にダメージを与える可能性があるために、やはり燃料電池としての十分な性能が発揮されないという問題がある。

【0007】一方、触媒層を固体高分子電解質膜の表面に直接に形成する方法では、固体高分子電解質膜と触媒層との接合性が良く、燃料電池としての性能はガス拡散層・触媒層集成体を用いる場合よりも高いことが期待される。しかしながら、この方法で膜・触媒層接合体を作成した場合にも、触媒層とガス拡散層との接合性が悪く、十分に満足できるほどに接触抵抗を低くすることができない。これにより、特にカソード側では触媒層との界面に水が蓄積すること（フラッディング）による抵抗の増大や、これに伴い反応ガスや生成水などの物質移動が妨げられるといった問題が生じる。この場合、触媒層とガス拡散層の接触を高めるために、ホットプレスなどで接触時の温度や圧力を上げたり、燃料電池組立時の締め付け圧力を高くしたりして、接触抵抗を下げる方法が考えられるが、これらの方法では、接触抵抗は低下できるものの、薄い固体高分子電解質膜に熱あるいは圧力による物理的あるいは化学的なダメージを与える可能性が生じることで、十分な性能が得られない、長時間の使用に

よる電池の性能が低下するなどの問題がある。

【0008】そこで、本発明は、従来技術の上記のような問題点を鑑み、所望の高い性能と長寿命を有する固体高分子電解質型燃料電池とその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を下記を提供することにより達成するものである。

（1）順に、アノード側ガス拡散層、アノード触媒層、固体高分子電解質膜、カソード触媒層およびカソード側ガス拡散層を含む固体高分子電解質型燃料電池において、アノード側およびカソード側の少なくとも一方に、固体高分子電解質膜に触媒とイオン導電性樹脂を含む第1の触媒層が接合された膜・触媒層接合体と、導電性および通気性を有するシート状材料からなるガス拡散層の片面に触媒とイオン導電性樹脂を含む第2の触媒層が形成されたガス拡散層・触媒層集成体とを、第1の触媒層と第2の触媒層とが対向するように積層して成る積層構造を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【0010】（2）前記膜・触媒層接合体の第1の触媒層とガス拡散層・触媒層集成体の第2の触媒層とが、接合されることなく接触している（1）の固体高分子電解質型燃料電池。

（3）前記膜・触媒層接合体の第1の触媒層とガス拡散層・触媒層集成体の第2の触媒層とが互いに接合されている（1）の固体高分子電解質型燃料電池。

【0011】（4）前記ガス拡散層・触媒層集成体において、第2の触媒層は、前記導電性および通気性を有するシート状材料の片面に設けられた炭素系粒子とフッ素系樹脂とからなる炭素系粒子層を介して前記導電性および通気性を有するシート状材料に接合されている（1）～（3）の固体高分子電解質型燃料電池。

（5）前記第1及び／又は第2の触媒層に含まれる触媒が炭素系粒子に担持された貴金属触媒粒子からなる（1）～（4）の固体高分子電解質型燃料電池。

【0012】（6）前記ガス拡散層の前記導電性および通気性を有するシート状材料がカーボン繊維織布、カーボン繊維不織布、カーボンフェルト、カーボンペーパー又は炭素系粒子とフッ素系樹脂から得られた多孔性シートである（1）～（5）の固体高分子電解質型燃料電池。

（7）順に、アノード側ガス拡散層、アノード触媒層、固体高分子電解質膜、カソード触媒層およびカソード側ガス拡散層を含む固体高分子電解質型燃料電池の製造方法において、固体高分子電解質膜に触媒とイオン導電性樹脂を含む第1の触媒層が接合された膜・触媒層接合体を準備する工程と、導電性および通気性を有するシート状材料からなるガス拡散層の片面に触媒とイオン導電性樹脂を含む第2の触媒層が形成されたガス拡散層・触媒

層集成体を準備する工程と、前記膜・触媒層接合体と前記ガス拡散層・触媒層集成体とを、第1の触媒層と第2の触媒層とが対向するように積層して成る積層構造を形成する工程とを含み、かつ前記積層構造体をアノード側およびカソード側の少なくとも一方に用いることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子電解質型燃料電池の第1の特徴は、ガス拡散層と組合せる前に、固体高分子電解質膜と触媒層との膜・触媒層接合体を、膜・触媒層間の接合の形成方法として最適な方法で予め形成することである。燃料電池で起きる電極反応は触媒層の全体で起きると考えられるが、最も活発に起きるのは固体高分子電解質膜との界面であると考えられるので、本発明では固体高分子電解質膜と触媒層とが効率的に接合されていること、しかもその優れた接合が固体高分子電解質膜を化学的、物理的に損傷しない方法で接合していることは、本発明の電池の重要な特徴である。

【0014】本発明の固体高分子電解質型燃料電池の第2の特徴は、ガス拡散層と触媒層のガス拡散層・触媒層集成体を、固体高分子電解質膜（実際には膜・触媒層接合体）との組合せの前に、ガス拡散層と触媒層の間の接合の形成方法として最適な方法で予め形成することである。初期の性能を発揮し、なおかつ長期にその性能を維持する固体高分子電解質型燃料電池を得るためには、ガス拡散層と触媒層の間の接合も良好であることが必要であるが、従来の方法では、膜・触媒層接合体を用いる場合には膜・触媒層接合体を形成した後、ガス拡散層と組み合わせる必要があるために、ガス拡散層と触媒層の間の良好な接触を達成しようとするとどうしても固体高分子電解質膜にダメージを与えることを避けることができなかった。しかし、本発明によれば、膜・触媒層接合体を用いながら、ガス拡散層と触媒層の間の接合も良好なものとし、かつそのガス拡散層と触媒層間の接合形成時に固体高分子電解質膜にダメージを与えることがない。このため、本発明の固体高分子電解質型燃料電池は高い性能を長時間発揮することができる。

【0015】本発明における膜・触媒層接合体とガス拡散層・触媒層集成体との間の接触については、触媒とイオン導電性樹脂を含む触媒層どうしであるので、単純に燃料電池の組付け（締めつけ）圧力を加えると、その圧力としては固体高分子電解質膜にダメージを与えない程度の圧力でも、低い接触抵抗が実現できることを見出した。その結果、本発明の固体高分子電解質型燃料電池では、従来の固体高分子電解質型燃料電池より高い性能（出力）と長い寿命の両方を達成することができた。

【0016】また、上記のように、膜・触媒層接合体とガス拡散層・触媒層集成体とは単にそれらの触媒層どうしを重ねて押圧するだけで十分に低い接触抵抗を達成できるが、所望であれば、膜・触媒層接合体とガス拡散層

・触媒層集成体の触媒層どうしを接着その他の方法で接合してもよい。この接合を高い温度、圧力で行うと、従来技術と同様に特に固体高分子電解質膜にダメージを与える可能性があるが、従来のガス拡散層・触媒層集成体と固体高分子電解質膜との間、あるいは膜・触媒層接合体とガス拡散層の間の接合の条件と比較すれば、十分に低い温度あるいは圧力また少ない又は弱い溶媒を用いて、膜・触媒層接合体とガス拡散層・触媒層集成体の触媒層どうしを接合することにより、固体高分子電解質膜にダメージを与えることなく、触媒層どうしの接触を向上させることが可能である。

【0017】以上の如く、本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、予め膜・触媒層接合体と、ガス拡散層・触媒層集成体とを形成し、これらを積層して用いられるため、固体高分子電解質型燃料電池を観察すると、固体高分子電解質膜と触媒層（第1の触媒層）の界面およびガス拡散層と触媒層（第2の触媒層）の界面には良好な接合が存在し、また固体高分子電解質膜の損傷が少なく、その接合が予め形成されたことが認識できる。しかも、本発明の固体高分子電解質型燃料電池では、固体高分子電解質膜とガス拡散層の間に存在する触媒層の内部には、固体高分子電解質膜側の触媒層とガス拡散層側の触媒層とがそれぞれ別の触媒層であることを認識できる層として存在し、その第1の触媒層と第2の触媒層との界面（あるいはそれらの間の接合領域）の存在が認識できるものである。第1の触媒層と第2の触媒層との接合が完全であれば、その接合面の認識は不可能になることも可能性としてはあり得るが、通常の接合方法では痕跡が残るものである。

【0018】本発明の固体高分子電解質型燃料電池に用いることができる固体高分子電解質膜は、イオン導電性を有する固体高分子膜であればよく、特に限定されず、公知のものをを用いることができるが、代表的には、含フッ素高分子を骨格としスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン基などの基を有する樹脂を挙げることができる。固体高分子電解質膜の厚みは、抵抗に大きく影響を与えるため、性能向上のためにより薄いものが求められる。膜厚としては5～50μm、好ましくは10～30μmのものである。具体的には、パーフルオロスルホン酸系ポリマーであるナフィオンTM膜（デュボン社製）、フレミオンTM膜（旭ガラス社製）が挙げられる。また、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜にイオン導電性樹脂を含浸させて補強したGORE-SELECTTM（ジャパングアテックス社製）を好適に用いることができる。

【0019】第1の触媒層としては、触媒粒子とイオン導電性樹脂を含むものであれば特に限定されず、従来より公知のものを使用できる。触媒は、通常、触媒粒子を担持した導電材からなる。触媒粒子としては、水素の酸化反応あるいは酸素の還元反応に触媒作用を有するもの

であればよく、白金その他の貴金属のほか、鉄、クロム、ニッケルなどでもよい。また、それらの合金でもよい。導電材としては炭素系粒子、例えば、カーボンブラック、活性炭、黒鉛などが好適であり、特に微粉末状粒子が好適に用いられるが、カーボン繊維を基材とした材料、例えばカーボンペーパー、カーボン織布、カーボン不織布などでもよい。代表的には、表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のカーボンブラック粒子に、貴金属粒子、特に白金または白金と他の金属との合金を担持したものがある。

【0020】触媒層中のイオン導電性樹脂は、触媒を支持し、触媒層を形成するバインダーとなる材料であり、また、触媒によって生じたイオン等が移動するための通路を形成する役割をもつ。このようなイオン導電性樹脂としては固体高分子電解質膜に関連して先に説明したものと同様のものを用いることができる。第1の触媒層は、アノードでは水素ガスなどの燃料ガスおよびカソードでは酸素ガスなどの酸化剤ガスが触媒とできるだけ多く接触することができるように、触媒層は多孔性であることが好ましい。また、触媒層中に含まれる触媒量としては、 $0.01 \sim 1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。

【0021】第1の触媒層を固体高分子電解質膜に接合する方法は、固体高分子電解質膜にダメージを与えることなく、良好な接合（密な接合、低い接触抵抗）を達成できる方法であればよい。限定するものではないが、PTFE板などに触媒層を形成した後に固体高分子電解質膜上に熱転写する方法（デカル法）、スクリーン印刷法も用いることができる。

【0022】また、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルムを用いて、特開平8-162132号公報に記載された技術を用いて、好適な膜・触媒層接合体を作製することができる。即ち、イオン導電性樹脂成分は浸透できるが触媒等の固体成分は浸透出来ないような孔径を有する延伸多孔質PTFEフィルムを用意し、その表面に触媒層形成成分である触媒及びイオン導電性樹脂を少なくとも含むインク状またはペースト状物を塗布するか、又はこのような触媒層形成成分を含む溶液又は分散液を濾過することにより、延伸多孔質PTFEフィルムの片面に触媒層形成成分を堆積させ、その後溶媒または分散媒を除去する。次に、この触媒層形成成分を堆積させた延伸多孔質PTFEフィルムの裏面から更にイオン導電性樹脂を塗布、含浸させ、溶媒を除去して膜・触媒層接合体とする。この場合、延伸多孔質PTFEフィルムは、固体高分子電解質膜形成のための基材として機能する。

【0023】また、固体高分子電解質膜を予め形成した後、その表面に触媒層を形成することによっても、本発明の膜・電極接合体を得ることができる。即ち、延伸多孔質PTFEフィルムの空隙中に予めイオン導電性樹脂溶液を含浸したもの、又はこれをその溶媒を適当に除去

することにより半乾燥状態にしたもの、又はその溶媒を完全に除去したもののいずれかを用意し、この表面に、少なくとも触媒及びイオン導電性樹脂を含むインク状またはペースト状物を塗布し、溶媒を除去することにより、膜・触媒層接合体とすることができる。この場合、インク状またはペースト状物がイオン導電性樹脂を含むことが必須であり、含まない場合は、延伸多孔質PTFEフィルムを基材とする固体高分子電解質膜と触媒層との接合が不完全なものとなり、さらにヒートプレスする必要が生じ、好ましくない。

【0024】いずれの方法においても、溶媒を除去した後 $120 \sim 180^\circ \text{C}$ 程度の温度で十分に加熱することによりイオン導電性樹脂の構造が安定し、接着力も向上する。本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、膜・触媒層接合体と、ガス拡散層・触媒層集成体とを積層した構造のものをアノード側およびカソード側の少なくとも一方に用いるが、この構造のものをアノード側及びカソード側の両方に用いる場合は、膜・触媒層接合体を作製するに当たって、固体高分子電解質膜を中心にしてこの両側に触媒層を形成する必要がある。この場合、上記のようにして得られた膜・電極接合体を2つ準備し、膜側の表面にイオン導電性樹脂溶液を適量塗布した後、つき合せ、溶剤を除去し、加熱することにより触媒層・膜・膜・触媒層の接合体を得ることができる。

【0025】あるいは、延伸多孔質PTFEフィルムの空隙部にイオン導電性樹脂溶液を含浸したもの、又はこれから一旦溶媒を除去したもの、又は溶媒除去後に更にイオン導電性樹脂溶液を塗布したものの両表面に、触媒層形成成分である触媒、イオン導電性樹脂、PTFE等を含むインク状又はペースト状物を塗布し、溶媒を除去し、その後熱処理する。

【0026】このようにして得られた膜・触媒層接合体は、膜又は触媒層形成後の未だ接着性の良い状態で膜と触媒層が接合されるため、特にヒートプレス等を行わなくても膜と触媒層の密着力が強く、接触抵抗の小さい接合が可能であり、また、延伸多孔質PTFEフィルムを固体高分子電解質膜の基材として用いているため、一定の膜厚にすることができ、しかも薄膜として形成することができるだけでなく強度の高い膜とすることができる。

【0027】以上のようにして本発明の膜・触媒層接合体を作製することができるが、一方、延伸多孔質PTFEフィルムを固体高分子多孔質膜の基材として用い、この膜と触媒層が一体に接合されたPRIMEA5510（ジャパングアテックス社製）を好適に用いることができる。ガス拡散層は導電性、通気性を有するシート材料である。カーボンペーパー、カーボン織布、カーボン不織布、カーボンフェルトなどの通気性導電性基材に撥水処理を施したものが代表的である。また、炭素系粒子とフッ素系樹脂から得られた多孔性シートを用いることが

できる。この多孔性シートは、例えばカーボンブラックをポリテトラフルオロエチレンをバインダーとしてシート化することにより得ることができる。

【0028】ガス拡散層の片面に形成する第2の触媒層は、第1の触媒層と同様の組成でよいが、必要に応じて、組成、製法を変えてもよい。同様に、アノードとカソードとの間でも、触媒層（第1および第2の触媒層）の組成、製法は同じでよいが、特に同じでなければならぬ理由はない。このようなガス拡散層に第2の触媒層を形成することは、従来法に従って行うことができ、第2の触媒層とガス拡散層との事前接合では、ホットプレスなど高温、高圧の処理を行うことができるので、良好な接合を得ることができる。例えば、ガス拡散層に触媒層を構成する触媒粒子とイオン導電性樹脂を含む溶液を塗布し必要によりホットプレスすればよいが、好適には、ガス拡散層の表面に炭素系粒子とフッ素系樹脂またはイオン導電性樹脂からなる多孔質層を形成し、その上に第2の触媒層を形成する。このような多孔質層の形成方法を例示すると、撥水性バインダーであるフッ素系樹脂とカーボンブラックとの混合物を水を分散媒としてペースト状とした後、これをフッ素系樹脂の離型フィルム上に塗布し、その表面に前記カーボンペーパー等のガス拡散層（シート材料）を配置し加熱することにより一体化した後離型フィルムを剥がすことにより、ガス拡散層上にカーボンブラックとフッ素系樹脂からなる多孔質層を形成することができる。また、撥水処理して上記ペーストが内部に浸透しないようにしたカーボン繊維織布に、上記ペーストを直接塗布、乾燥した後熱処理することにより、その表面にカーボンブラックとフッ素系樹脂からなる多孔質層を形成することができる。フッ素系樹脂とカーボンブラックの混合比率（重量比）は、10対90から60対40の間、好ましくは20対80から50対50の間で設定する。またフッ素系樹脂としては、PTFE、PFA、FEP及びETFE等を使用できる。

【0029】あるいは、イオン導電性樹脂とカーボンブラックとの混合物をガス拡散層（導電性及び通気性を有するシート材料）の表面に直接塗布し、80～100℃程度に加熱して溶媒を除去することにより、その表面にカーボンブラックとイオン導電性樹脂からなる多孔質層を形成することができる。イオン導電性樹脂とカーボンブラックの混合比率（重量比）は、10対90から50対50の間で設定するのがよい。

【0030】このようにして得られた、その表面に炭素系粒子とフッ素系樹脂またはイオン導電性樹脂からなる多孔質層を形成したガス拡散層の表面（多孔質層側）に、第2の触媒層を形成する。この第2の触媒層の形成は、前記したように、少なくとも触媒及びイオン導電性樹脂を含むインク状またはペースト状物を作製し、これを塗布し、溶媒を除去することにより行うことができ

る。溶媒を除去した後120～180℃程度の温度で十分に加熱することによりイオン導電性樹脂の構造が安定し、接着力も向上する。なお、第2の触媒層中の触媒量としては、0.01～1mg/cm²、好ましくは0.05～0.5mg/cm²である。

【0031】このように炭素系粒子とフッ素系樹脂またはイオン導電性樹脂からなる多孔質層を介在させることにより、ガス拡散性の向上、表面の平滑化が期待され、触媒層とガス拡散層との接合状態などが改良される。最終的にはホットプレスなどで接合性を高めることが好ましいが、必須ではない。図4に示すように、以上のようにして予め作成した固体高分子電解質膜1と第1の触媒層2a（3a）との接合体である膜・触媒層接合体21と、ガス拡散層4（5）と第2の触媒層2b（3b）との接合体であるガス拡散層・触媒層集成体22（23）とを、それぞれの触媒層側を向かい合わせにして重ね合わせることににより、本発明の固体高分子電解質型燃料電池を得ることができる。図4の例では、本発明のこの構造をアノード側およびカソード側の両方に形成している。本発明としては少なくとも一方の側にこの構造を有すれば効果があるが、両面に有することが好ましい。

【0032】膜・触媒層接合体とガス拡散層・触媒層集成体との重ね合わせに際しては、特に触媒層と同じ材料の溶液を用い、あるいは適当な溶媒等を用いて、第1および第2の触媒層どうしを接着してもよい。ただし、この接着のためにあまりに高温、高圧あるいは多量で強い溶媒を用いると、固体高分子電解質膜あるいは固体高分子電解質膜と触媒層との界面（接合状態）にダメージを与えて、本発明の効果を損なう可能性があるため、その種の重大なダメージを与えない範囲内での接着にとどめるべきである。本発明では、この接着を行わなくても、従来のものと比べて電池の性能が向上し、また性能の低下がおこりにくい効果が奏されるものである。

【0033】

【実施例】実施例1

固体高分子電解質膜である厚さ30μmのGORE-SELECTTM膜（ジャパンゴアテックス社製）の両面に触媒層（白金量0.3mg/cm²）が設けられた膜・触媒層接合体であるPRIMEA5510TM（ジャパンゴアテックス社製）を膜・触媒層接合体として用いた。

【0034】一方、カーボンブラックに白金を30重量%担持させた白金カーボン触媒をIPAに分散させた後、パーフルオロスルホン酸樹脂溶液を加え、白金カーボン触媒70に対してパーフルオロスルホン酸樹脂30の割合で含む分散溶液を、十分な粘度を持つまで溶媒を揮発させペースト状にした。このペーストを、カーボンペーパーを基材に用いたガス拡散層であるCARBEL-CFPTM（ジャパンゴアテックス社製）の表面処理を施された片側（通常、触媒層と向き合わせて使用する側）表面に、スクリーン印刷によって塗布し、溶媒を風

乾により除去した。こうして、CARBEL-CFP™の片側表面に触媒層（白金量0.1mg/cm²）を形成したものを2個作製し、ガス拡散層・触媒層集成体とした。

【0035】上記の膜・電極接合体の両面に、上記のガス拡散層・触媒層集成体を、それぞれ触媒層どうしが向き合うように重ね合わせて、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を作製した。

実施例2

固体高分子電解質膜である厚さ30μmのGORE-SELECT™膜（ジャパングアテックス社製）の両面に触媒層（白金量0.3mg/cm²）が設けられた膜・触媒層接合体であるPRIMEA5510™（ジャパングアテックス社製）を膜・触媒層接合体として用いた。

【0036】一方、カーボンブラックに白金を30重量%持たせた白金カーボン触媒をIPAに分散させた後、パーフルオロスルホン酸樹脂溶液を加え、白金カーボン触媒70に対してパーフルオロスルホン酸樹脂30の割合で含む分散溶液を、十分な粘度を持つまで溶媒を揮発させペースト状にした。このペーストを、カーボン繊維織布を基材に用いたガス拡散層であるCARBEL-CL™（ジャパングアテックス社製）の表面処理を施された片側（通常、触媒層と向き合わせて使用する側）表面に、スクリーン印刷によって塗布し、溶媒を風乾により除去した。こうして、CARBEL-CL™の片側表面に触媒層（白金量0.1mg/cm²）を形成したものを2個作製し、ガス拡散層・触媒層集成体とした。

【0037】上記の膜・電極接合体の両面に、上記のガス拡散層・触媒層集成体を、それぞれ触媒層どうしが向き合うように重ね合わせて、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を作製した。

比較例1

固体高分子電解質膜として厚さ30μmのGORE-SELECT™膜（ジャパングアテックス社製）を用いた。

【0038】実施例1で用いたCARBEL-CFP™の表面上に実施例1の触媒層形成法と同様にして触媒層を形成し、ガス拡散層・触媒層集成体を用意した。GORE-SELECT™膜の両面のそれぞれに、上記のガス拡散層・触媒層集成体をホットプレス（150℃、1*40

*0kgf/cm²、3分）して、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成とした。

【0039】比較例2

比較例1においてガス拡散層のCARBEL-CFP™をCARBEL-CL™（ジャパングアテックス社製）に代えた以外比較例1と同様にして、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を用意した。

比較例3

PTFE板上に実施例1の触媒層形成法と同様にして触媒層を形成し、それを乾燥させたものを、厚さ30μmのGORE-SELECT™膜の両面にホットプレス（150℃、10kgf/cm²、3分）し、その後PTFE板を剥がして、膜・触媒層接合体を形成した。

【0040】この膜・触媒層接合体の両面に、撥水処理したカーボンペーパーをホットプレス（150℃、10kgf/cm²、3分）して、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成とした。

比較例4

比較例3においてガス拡散層のCARBEL-CFP™をCARBEL-CL™（ジャパングアテックス社製）に代えた以外比較例3と同様にして、固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を用意した。

【0041】以上の実施例1～2および比較例1～4の固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を組立てた固体高分子電解質型燃料電池のアノード側に水素ガス、カソード側に空気を供給し、電池の初期性能と性能の経時変化を固体高分子電解質型燃料電池評価装置にて評価を行った。即ち各電極のエリアが25cm²となる固体高分子型燃料電池を用いて、測定条件としては、固体高分子型燃料電池のセル部分を80℃で一定に加熱し、水素ガス、空気を80℃に保持した水中をバブラーを通して加湿し、電流密度0.5A/cm²となる流量を、理論流量の水素利用率80%、空気利用率40%で設定した。実際には水素ガスを109cc/分、空気を544cc/分で評価した。また、効果の確認を電流密度0.5A/cm²で24時間運転したときの電圧をもって電池の初期性能とした。性能の経時変化は、0.5A/cm²で連続運転したときの1000時間後の電圧の低下の度合いをもって表示した。

【0042】結果を表に示す。

表

	初期性能（於0.5A/cm ² ）	経時変化（1000時間後）
実施例1	0.71V	100mV
実施例2	0.71V	100mV
比較例1	0.61V	150mV
比較例2	0.62V	200mV
比較例3	0.66V	250mV
比較例4	0.67V	300mV

上記の表から、本発明によれば、固体高分子電解質膜・触媒層接合体とガス拡散層に生じる界面にダメージを生

じることなく、高い出力密度を可能とし、かつ長時間性能が安定する固体高分子電解質型燃料電池が得られるこ

とが認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子電解質型燃料電池の基本構成を示す。

【図2】従来技術の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法を説明する。

【図3】従来技術の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法を説明する。

【図4】本発明の固体高分子電解質型燃料電池およびその製造方法を説明する。

【符号の説明】

1…固体高分子電解質膜

* 2…アノード（触媒層）

3…カソード（触媒層）

2a, 3a…第1の触媒層

2b, 3b…第2の触媒層

4, 5…ガス拡散層

6, 7…炭素系粒子／フッ素系樹脂（イオン導電性樹脂）層

8, 9…ガス拡散層・触媒層集成体

10…膜・触媒接合体

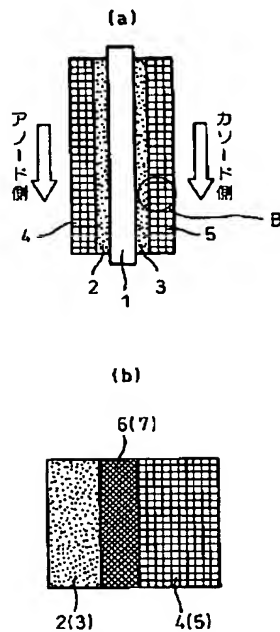
10 21…膜・触媒接合体

22, 23…ガス拡散層・触媒層集成体

*

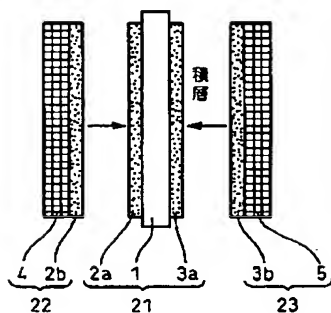
【図1】

図1



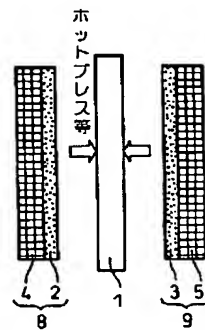
【図4】

図4



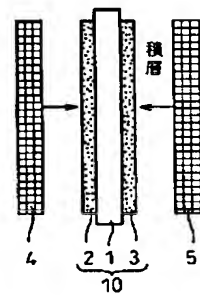
【図2】

図2



【図3】

図3



フロントページの続き

(72)発明者 相武 将典

東京都世田谷区赤堤 1 丁目 42 番 5 号 ジャ
パンゴアテックス株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB00 BB08 CC06 DD06

EE03 EE05

5H026 AA06 BB00 CX03 EE02 EE05

EE19